



(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 13 328 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:
B 01 J 2/30
C 11 D 1/94
C 11 D 17/00

(21) Aktenzeichen: 197 13 328.2
(22) Anmeldetag: 29. 3. 97
(43) Offenlegungstag: 1. 10. 98

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Lietzmann, Andreas, 40231 Düsseldorf, DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-AS 12 30 401
DE-AS 12 05 060
DE 43 05 713 A1
DE 43 04 015 A1
AT 48 383 B
EP 01 15 634 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von Granulaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeits ein Granulatstabilisator hinzugegeben wird. Hierbei werden die Granulate zunächst getrocknet und dann durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht, wonach die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt. Auf diese Weise erreicht man durch die Haftfähigkeit an der Granulatkornoberfläche starke Haftkräfte zwischen dem Granulatkorn und den Granulatstabilisatoren und erhält Granulate, die eine erhöhte Lagerstabilität aufweisen und deren Tendenz zur Wasseraufnahme und zum Verkleben deutlich reduziert ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von insbesondere tensidhaltigen Granulaten, die in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

Die Herstellung von hochkonzentrierten Tensidgranulaten ist beispielsweise aus der älteren internationalen Patentanmeldung WO93/04162 (Henkel) bekannt, wobei die Tensidgranulate durch eine Granulierung in der Wirbelschicht hergestellt werden. Dazu wird eine Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssigkomponente aufweist, gewünschtenfalls unter Zuminischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet. Die Tensid-Zubereitungsform kann dabei Tenside bzw. Tensidgemische aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden, vorzugsweise Anionentenside, insbesondere Fetalkylsulfate, $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate und Sulfofettsäuremethylester, und/oder Niotenside, insbesondere flüssige ethoxylierte Fetalkohole mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, enthalten.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 663 005 (Henkel) ist ein analoges Granulierverfahren in der Wirbelschicht bekannt, wobei Anionentensidgranulate durch Neutralisation von Anionentensiden in ihrer Säureform dadurch erhalten werden, daß die Anionentenside in ihrer Säureform mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel neutralisiert, dabei gleichzeitig granuliert und die entstehenden Granulate gewünschtenfalls gleichzeitig getrocknet werden. Weiterhin kann dabei entweder ein anionisches Tensid in seiner Säureform allein oder ein Tensidgemisch aus der Gruppe der anionischen Tenside in ihrer Säureform in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden und/oder flüssigen ethoxylierten Fetalkoholen mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, eingesetzt werden.

Die genannten Verfahren führen zu hochkonzentrierten Tensidgranulaten mit vorzugsweise erhöhtem Schüttgewicht. Es können jedoch bei der Verarbeitung niedrig schmelzender und schlecht kristallisierender Anionentenside, wie dies beispielsweise von Alkylbenzolsulfonaten und α -Sulfofettsäuremethylestern bekannt ist, und bei der Mitverwendung relativ hoher Mengen an flüssigen nichtionischen Tensiden Probleme bezüglich der Rieselfähigkeit bzw. der Klebrigkeit der Granulate auftreten.

Die deutschen Patentschriften DD 228 458 A1 (VEB Waschmittelwerk Genthin) und DD 251 044 A3 (VEB Fettchemie) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von tensidhaltigen Granulaten in der Wirbelschicht, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit der Granulate und somit zur Reduktion der Verklumpungsneigung der Granulate nach dem Austreten aus der Wirbelschicht die fertigen Granulate noch innerhalb der Wirbelschicht mit einem Feststoff bestäubt werden. Diese Lösung besitzt den Nachteil, daß erhebliche Anteile dieses Feststoffes noch vor dem Austritt aus der Wirbelschicht ins Innere der Granulate eingebaut werden und somit nicht zu ihrer äußeren Beschichtung beitragen können. Außerdem ist dieses Verfahren auf die Zugabe von festen, pulverförmigen Granulatstabilisatoren beschränkt.

Die internationale Patentanmeldung WO94/18302 (Henkel) löst die beschriebenen Probleme, insbesondere das Problem der Verklumpung, dadurch, daß die Granulate mit einem Stabilisator versehen werden. Die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt hierbei nach dem Austritt der Granulate aus der Wirbelschicht im Abzugsluftstrom. Als Granulatstabilisatoren werden hier Feststoffe, insbesondere aus der Gruppe der Wachse, Zeolithe, Alkalimetallsalze und Si-

likate eingesetzt, die vorzugsweise ein Wasseraufnahmevermögen besitzen und so zur inneren Trocknung der Granulate beitragen. Auch der Einsatz von hydrophobierend wirkenden Abpuderungsmitteln, die vorzugsweise in Form einer

- 5 Schmelze auf das Granulkatkorn aufgebracht werden, wird in dieser Anmeldung beschrieben. Bei diesem Verfahren haftet das Abpuderungsmittel entweder nicht vollständig auf der Oberfläche und das Granulat wird bei Verdunstung der Feuchtigkeit aus dem Inneren staubig, was bei Lagerung zu erneuter Feuchtigkeitsaufnahme und Verklebung führt, oder die hydrophobierende Schutzhülle verhindert eine vollständige Trocknung auch im Inneren des Granulkatkorns.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein universelles Verfahren zur Herstellung von Granulaten zu entwickeln, 15 wobei die Granulate mit einem gut haftenden Stabilisator beschichtet werden und deshalb eine erhöhte Lagerstabilität unter Atmosphäreneinfluß aufweisen, wobei deren Tendenz, erneut Feuchtigkeit aufzunehmen und zu verkleben deutlich reduziert ist.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit ein Granulatstabilisator hinzugegeben wird, wobei die Granulate zunächst getrocknet und dann durch Aufdüsung von 25 Wasser gezielt zum Kleben gebracht werden, wonach die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt.

Während die Trocknung der Granulate bei den Verfahren des Standes der Technik nur so weit durchgeführt wird, daß die Auftragung von Granulatstabilisatoren aufgrund der Haftfähigkeit noch möglich ist, erlaubt das erfahrungsgemäß Verfahren eine weitergehende Trocknung der Granulate. Im Gegensatz zum Stand der Technik werden die Granulatstabilisatoren also nicht auf Granulkörner mit einer homogenen Feuchtigkeitsverteilung über das gesamte Korn aufgetragen, vielmehr wird das vorher getrocknete Granulat durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht, wobei nur die oberflächennahen Schichten des Granulkatkorns angefeuchtet und damit haftfähig werden, während das Korninnere bereits getrocknet ist und trocken bleibt. Auf 30 die solchermaßen erzeugte "Hautschicht" wird der Granulatstabilisator dann aufgetragen, wobei die Aufdüsung von Wasser und die Zugabe des Granulatstabilisators in einer Vielzahl von Apparaten durchgeführt werden kann.

- 35 Die Herstellung der zu stabilisierenden Granulate an sich kann in sämtlichen üblichen Apparaturen, die in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie verwendet werden, erfolgen. Beispielsweise seien hier die Verfahren der Sprühtröcknung, Granulierung/Heißdampftrocknung, Granulierung in der Wirbelschicht, Agglomeration, Pelletierung, Kompaktierung oder Extrusion genannt.

Die Wasserzugabe im erfahrungsgemäß Verfahren wird so reguliert, daß das Produkt rieselfähig bleibt und eine weitere Agglomeration der Teilchen untereinander unterbleibt. Bei der anschließenden Zugabe des Granulatstabilisators erreicht man durch die Haftfähigkeit an der Granulkatkornoberfläche starke Haftkräfte zwischen dem Granulkatkorn und den Granulatstabilisatorteilchen. Da aus tieferen Kornschichten keine Feuchtigkeit mehr verdunsten muß, haftet der Stabilisator auch bei längerer Lagerung fest auf dem 45 Korn, ist das Produkt staubfrei und zeigt auch bei langer Lagerung keine oder nur eine vernachlässigbar geringe Tendenz zum Verkleben und denizufolge eine deutlich verbesserte Lagerfähigkeit.

- 50 Vorzugsweise werden weniger als 3 Gew.-% Wasser insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der zu stabilisierenden Granulkörner, aufgesprührt.

Es können auch mehrere Stabilisatoren getrennt oder in

- einer Mischung eingesetzt werden. Dabei ist es insbesondere, bevorzugt, daß als feste Granulatstabilisatoren Feststoffe, die Wasser aufnehmen können und damit zur inneren Trocknung der Granulate beitragen, eingesetzt werden. Es sind aber auch Granulatstabilisatoren bevorzugt, die zusätzlich zu den wasseraufnehmenden Feststoffen eingesetzt werden und die eine insbesondere hydrophobierend wirkende Schutzhülle um die Granulate ausbilden.

Zu den bevorzugten Granulatstabilisatoren gehören Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat in wasserfreier Form, Alkalisulfate, insbesondere Natriumsulfat in wasserfreier Form, amorphe und kristalline Alkalisilikate und natürliche oder synthetische Schichtsilikate, insbesondere Smektit und Bentonite. Dabei werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe als Stabilisator eingesetzt, die zu mindestens 90% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 40 µm bestehen. Die Alkalisilikate sind vorzugsweise amorphe Alkalisilikate mit einem molaren Verhältnis $M_2O:SiO_2$ von 1:2,0 bis 1:4,5 und insbesondere von 1:2,3 bis 1:4,0, wobei M vorzugsweise für Natrium oder Kalium steht, und/oder kristalline Disilikate, insbesondere in Form der Natriumsalze, beispielsweise α , β oder δ -Natriumdisilikate; letzteres ist beispielsweise unter der Bezeichnung SKS6® (Warenzeichen der Firma Hoechst) im Handel erhältlich. Auch die als Kieselsäuren bezeichneten Produkte, insbesondere die durch Fällung hergestellten sogenannten Fällungskiesel säuren, sind als Granulatstabilisatoren geeignet. Der oder die Granulatstabilisatoren werden im erfundengemäßen Verfahren vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zu stabilisierende Granulat, eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 4 Gew.-%.

Das erfundengemäße Verfahren kann in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten durchgeführt werden. So ist es beispielsweise möglich, die getrockneten Granulatkörper in einem Verrunder an einer Stelle mit Wasser zu bedüsen und nachfolgend den oder die Granulatstabilisatoren aufzustäuben. In solchen Drehtellerapparaturen beträgt die Verweilzeit der Granulate üblicherweise weniger als 20 Sekunden. Auch herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren sind zur Durchführung des erfundengemäßen Verfahrens geeignet. Die Oberflächenbehandlung der Granulate kann dabei direkt im Anschluß an die Granulatbildung erfolgen, so daß ein zusätzlicher Transport sowie die Verwendung weiterer Apparaturen entfallen. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensitätsmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringeren Umlaufgeschwindigkeiten verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schug® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® I-M-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Maienheim). Die Verweilzeiten der zu beschichtenden Granulate in den Mischnern liegen im Bereich von weniger als 60 Sekunden, wobei die Verweilzeit auch von der Umlaufgeschwindigkeit des Mischers abhängt. Hierbei verkürzen sich die Verweilzeiten entsprechend, je schneller der Mischer läuft. Bevorzugt betragen die Verweilzeiten der zu beschichtenden Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden.

Das erfundengemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß es kostengünstig in gängigen Apparaten der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie durchgeführt werden kann und

eine energiesparende Möglichkeit zur Oberflächenbehandlung bereitstellt. So ist ein energieintensives Verwirbeln der Granulatkörper und die Auflösung der Granulatstabilisatoren in komplizierten Apparaturen nicht erforderlich. Vielmehr

- 5 genügt es, das Wasser unter dem in der Wasserleitung herrschenden Druck durch eine Düse auf die vorzugsweise im Verrunder oder Mischer bewegten Granulate aufzusprühen und danach die Granulatstabilisatoren einzustäuben bzw. einzudüsen.
- 10 Die nach dem erfundengemäßen Verfahren hergestellten Granulate sind vorzugsweise tensidhaltig. Dabei sind insbesondere solche Granulate bevorzugt, die mehr als 10 Gew.-% Tensid, insbesondere 15 bis 90 Gew.-% anionische und/oder nichtionische sowie gegebenenfalls amphoterische, zwitterionische und/oder kationische Tenside enthalten.
- 15

Die erfundengemäß hergestellten Granulate finden bevorzugte Verwendung in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel die nach dem erfundengemäßen Verfahren stabilisierten Granulate in Mengen von mehr als 2 Gew.-%, insbesondere in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel, enthalten.

- 20 Solehe Wasch- und Reinigungsmittel können neben den nach dem erfundengemäßen Verfahren stabilisierten Granulaten sämtliche anderen in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Inhaltsstoffe wie weitere Tenside, Gerüststoffe, Cobuilder, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Enzyme, soil-repellents, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Parfüm usw. enthalten.
- 25

- 30 Selbstverständlich ist es aber auch möglich, nach dem erfundengemäßen Verfahren komplett Wasch- und Reinigungsmittel herzustellen, indem beispielsweise granulierte, agglomerierte, pelletierte, kompaktierte oder extrudierte Wasch- und Reinigungsmittel erfundengemäß durch Aufdüsen von Wasser und Aufstäubung von Granulatstabilisatoren stabilisiert werden.
- 35

Beispiele

- 40 Ein durch Wirbelschichtgranulation von C₉-13-Alkylbenzolsulfonat mit Soda erhaltenes 60 Gew.-%iges ABS-Granulat wurde in einem Verrunder nach dem erfundengemäßen Verfahren (Beispiel E) mit Wasser bedüst und mit ca. 3 Gew.-% seines Gewichts an hydrophober Kieselsäure "abgepudert". Die Granulate des Vergleichsbeispiels V wurden mit Wasser bedüst, sondern direkt mit der gleichen Menge an hydrophober Kieselsäure bestäubt, wobei die Haftung über die Restfeuchte der Granulatkörper erfolgte.

- 45 Die Produkte wurden 24 h bei 50°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, wobei das erfundengemäße Mittel E rieselfähig blieb, während das Vergleichsmittel V durch Wasseraufnahme verklebt.

- 50 Wenn die Granulatkörper nach der Trocknung nicht mit Wasser bedüst, sondern lediglich mit hydrophober Kieselsäure bestäubt, so ist die Haftung des Granulatstabilisators so gering, daß bei Lagerung eine Entmischung zwischen dem Grob- (Granulatkorn-) und Feinanteil (Granulatstabilisator) erfolgt. Da auf diese Weise keine echte Beschichtung der Granulatkörper resultiert, zeigt auch dieses Vergleichsbeispiel bei Lagerung eine starke Wasseraufnahme und verklumpt.

- 55 Bei einer Granulatstabilisierung in der Wirbelschicht (Zugabe des Granulatstabilisators während der Wirbelschichtgranulation) wird einerseits der Stabilisator auch in das Korn eingebaut, was zu deutlich höheren Mengen an eingesetztem Stabilisator führt (ca. 15 Gew.-%, bezogen auf das Granulat), andererseits neigen auch diese Produkte bei Lagerung zur Wasseraufnahme und verkleben dabei.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit ein Granulatstabilisator hinzugegeben wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Granulate zunächst getrocknet und dann durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht werden, wonach die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Granulatstabilisatoren Feststoffe, die Wasser aufnehmen können, eingesetzt werden. 10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulatstabilisatoren Feststoffe aus der Gruppe der Alkalisilikate und Alkalialuminosilikate eingesetzt werden. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Granulatstabilisatoren getrennt oder in einer Mischung eingesetzt werden. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulatstabilisatoren in einem Verrunder auf die Granulate aufgebracht werden. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulatstabilisatoren in einem Mischer auf die Granulate aufgebracht werden. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der zu beschichtenden Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden, beträgt. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Granulatstabilisatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das stabilisierte Granulat, eingesetzt werden. 40
9. Granulat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es tensidhaltig ist und vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% Tenside, insbesondere 15 bis 90 Gew.-% anionische und/oder nichtionische sowie gegebenenfalls amphoter, zwitterionische und/oder kationische Tenside enthält. 45
10. Verwendung eines Granulats, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln.

50

55

60

65